

Article principal

recouvrant en partie

LA **THÈSE** DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Michel ANDRÉANI

Ingénieur E. C. P. Maître-Assistant

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la thèse :

Fragilisation des aciers inoxydables austénitiques par le zinc ;
étude de la diffusion nickel-zinc

soutenue le 22 NOV. 1972

devant la commission d'examen composée de :

MM. J. BÉNARD	Président
J. TALBOT	} Examineurs
P. BASTIEN	
P. AZOU	Invité

Fragilisation des aciers inoxydables austénitiques en présence de zinc (*)

par M. ANDREANI (**), P. AZOU (***), P. BASTIEN (****)

RÉSUMÉ

L'interdiffusion zinc-nickel contrôle le phénomène de fragilisation des aciers inoxydables austénitiques en présence de zinc. Une étude au microanalyseur à sonde électronique, combinée avec l'étude des propriétés mécaniques, montre qu'il faut distinguer plusieurs domaines de températures. Dans l'un de ces domaines, on détermine l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de l'interdiffusion.

Les résultats obtenus sont comparés avec une étude du couple de diffusion binaire nickel-zinc, pour lequel nous mesurons également l'énergie d'activation et le facteur de fréquence pour les coefficients intrinsèques dans le plan de Kirkendall.

INTRODUCTION

Si on étudie le comportement mécanique de divers aciers au nickel en présence de zinc liquide, on observe que les aciers austénitiques du type 18-10 sont tous très fragiles au-dessus de 750 °C (1). Les fissures, dans ces aciers, se propagent à très grande vitesse, sans qu'il y ait de déformation plastique sensible. Ce phénomène ne peut être expliqué par la seule diminution de l'énergie de surface, et nous avons cherché à savoir quel processus intervient dans le cas de ces aciers.

Pour cela, nous avons d'abord fait une étude qualitative au micro-analyseur à sonde électronique, sur des échantillons d'acier immergés sans contrainte dans le zinc liquide, puis sur des éprouvettes de traction rompues en présence de zinc. Pour des températures inférieures au point de fusion du zinc, des couples de diffusion ont été réalisés entre le zinc et l'acier austénitique.

ÉTUDE QUALITATIVE

Diffusion à température inférieure à 419 °C.

Il apparaît que, dans ce domaine de températures, la diffusion du zinc dans l'acier est très lente. Elle est de caractère complexe car les quatre éléments présents Fe, Cr, Ni, Zn, participent à la diffusion. Cependant sous l'influence du gradient de concentration des autres éléments, le nickel présente une redistribution remarquable (fig. 1). On voit que la teneur en nickel tombe à une valeur voisine de zéro près de l'interface de soudure, dans une zone où la concentration en fer et en chrome reste importante. On peut donc penser que la matrice γ est localement transformée en ferrite α . Cette hypothèse est parfaitement vérifiée : la micrographie du couple en présence de magnétite révèle une étroite bande de ferrite α le long du plan de soudure. Or on a observé que des pièces d'acier inoxydable austénitique présentent parfois des fissures catastrophiques après frottement sur du zinc. Nous pensons que cette diffusion inverse en est l'explication : la fragilisation est due aux contraintes de surface qui naissent de l'importante variation du volume atomique, lors du changement de phase $\gamma \rightarrow \alpha$.

(*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie. Paris (octobre 1968).

(**) Ingénieur E.C.P.

(***) Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

(****) Membre de l'Institut, Professeur et Directeur de la Recherche Scientifique à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

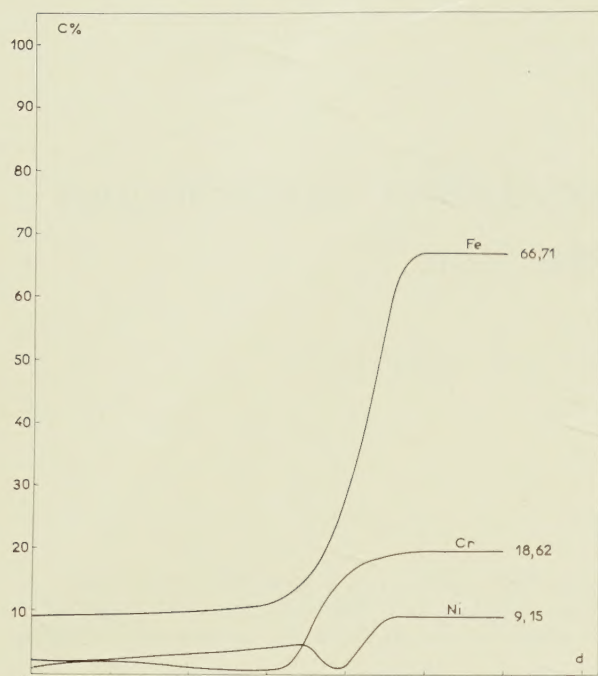


Fig. 1. — Allure des courbes de diffusion à 350 °C.

Diffusion entre 419 et 750 °C.

La diffusion fait ici intervenir une phase liquide, et nous étudions la matrice qui reste solide pendant l'expérience. Entre 419 et 570 °C, la vitesse de dissolution l'emporte sur la vitesse de diffusion, et l'on ne constate aucun changement de composition de la matrice. Entre 570 et 750 °C, la concentration des quatre éléments présents varie simultanément et le changement de phase n'est pas observé.

Parallèlement les éprouvettes de traction rompues en présence de zinc ne font pas apparaître de fragilité dans cet intervalle de températures.

Diffusion à température supérieure à 750 °C.

L'apparition de la fragilité coïncide avec l'apparition d'un autre mode de diffusion. Au-dessus de 750 °C, seule l'interdiffusion zinc-nickel est importante, le fer et le chrome ne participent pas à la diffusion et se comportent comme des solvants inertes. L'étude des courbes concentration-pénétration a montré que l'interdiffusion zinc-nickel provoque rapidement à température constante la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de l'acier aux limites de pénétration du zinc. Ce fait est confirmé par une étude magnétique des échantillons.

L'allure d'une telle courbe de diffusion est donnée à la figure 2. A droite de la discontinuité, du côté de la phase γ , le nickel garde, à la sensibilité de la sonde près, une concentration constante dans l'alliage jusqu'à la discontinuité due au changement de phase. Comme l'acier de départ est monophasé, il faut en conclure que la valeur du coefficient de diffusion chimique zinc-nickel apparaît négligeable dans la phase γ par rapport à sa valeur dans la phase α . Il en résulte que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ se produit bien aux limites de péné-



Fig. 2. — Courbe de diffusion du nickel (1 100 °C).

tration du zinc. La mobilité des atomes lors de cette transformation, ainsi que l'importante variation du volume atomique, expliquent la propagation spectaculaire des fissures. On peut avoir une idée de l'importance des contraintes à l'interface $\gamma \rightarrow \alpha$ par l'examen micrographique des échantillons immergés sans contrainte dans le zinc liquide : la phase α présente des fissures perpendiculaires à la surface qui pénètrent jusqu'au plan de changement de phase.

Pour assurer que cette transformation est bien responsable de la fragilité particulière des aciers inoxydables austénitiques en présence de zinc, nous avons fait les mêmes expériences sur un acier à 9,5 % de nickel (austénitique à la température de l'expérience), pour lequel la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ ne se produit pas. Effectivement aucune fragilité importante n'est observée, en dehors de l'effet « normal » qui se produit pour la plupart des métaux au contact d'un métal liquide, et qui provient de la diminution de l'énergie superficielle.



ÉTUDE QUANTITATIVE

Diffusion zinc-nickel dans les aciers au-dessus de 750 °C.

L'étude quantitative est possible dans ce cas car nous sommes en présence d'une diffusion binaire au sein d'une matrice fer-chrome qui reste à l'état solide et ne change pas de composition pendant l'expérience. De plus, la dissolution est négligeable et le bain de zinc constitue bien une source à composition constante.

Il a été calculé d'abord les corrections de fluorescence et d'absorption pour tous les alliages Fe, Cr, Ni, Zn. Nous avons utilisé les formules de Philibert (2). Toutefois la valeur de la constante σ intervenant dans ces formules a été modifiée en tenant compte de la tension d'excitation E_K selon la formule proposée par Duncumb et Shield (3).

$$\sigma = \frac{2,39 \cdot 10^5}{(E_0)^{1,5} - (E_K)^{1,5}}$$

ainsi un meilleur accord est constaté avec l'analyse chimique.

Les calculs, fort longs, ont été programmés sur ordinateur, et nous avons laissé les résultats complets sous forme d'un tableau qu'il n'est pas possible de présenter ici. La figure 3 traduit graphiquement les correc-

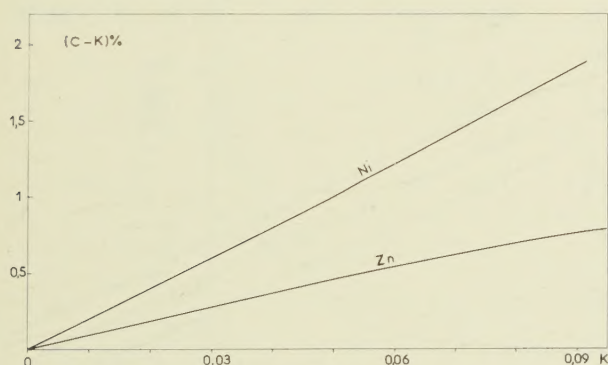


Fig. 3. — Absorption et fluorescence du Zn et du Ni dans les alliages à 72 % Fe et 17 % Cr (20 kV).

tions d'absorption et de fluorescence du zinc et du nickel dans les alliages à 72 % de fer et 17 % de chrome. C'est précisément notre cas puisque dans la zone de diffusion le fer et le chrome gardent cette concentration. On voit que ces corrections suivent une loi pratiquement linéaire, ce qui permet dans les comptages au spectromètre X de se rapporter à la concentration du nickel dans l'alliage de base, qui a été déterminée avec précision. Les corrections de numéro atomique et

de fluorescence par le fond continu peuvent être valablement négligées dans notre cas.

Les durées de diffusion étaient limitées à 30 mn, pour éviter une trop grande dissolution de l'échantillon dans le bain de zinc. Pour augmenter la précision sur la mesure des temps, l'échantillon est plongé dans le bain préalablement mis en température, puis trempé à l'eau à la fin de l'expérience. Les courbes concentration-pénétration ont été ainsi établies pour des températures échelonnées entre 750 et 1 150 °C. Comme nous l'avons indiqué (1), il se forme dans les joints de grains une solution solide nickel-zinc, et les mesures ont été faites en évitant les joints.

Puis nous avons dépouillé les courbes par la méthode de Matano (4). Celle-ci est la seule technique rigoureuse dans notre cas, du fait de la discontinuité, et de la variation importante du coefficient de diffusion avec la concentration. Au sein d'un même échantillon les différentes courbes expérimentales donnant $\tilde{D}_{NiZn}$ en fonction de la concentration présentent une allure semblable, mais on observe une dispersion sur $\tilde{D}_{NiZn}$ de l'ordre de 50 %. Nous pensons que cette dispersion provient soit d'un mouillage imparfait de certaines parties de l'échantillon au début de l'expérience, soit de l'existence éven-

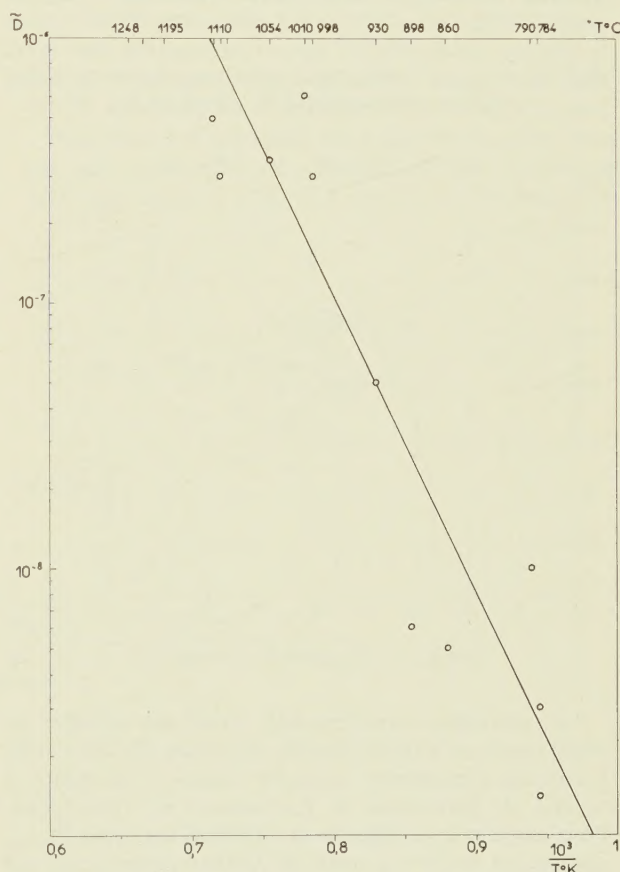


Fig. 4. — $\tilde{D} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$; $C_{Ni} = 0,04$; $Q = 50 \text{ kcal}$; $D_0 = 53 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

tuelle de « court-circuits de diffusion » par les joints de grains en présence d'une contrainte thermique.

Il faut donc considérer avec réserve les résultats quantitatifs concernant dans ce cas la diffusion chimique. D'ailleurs la figure 4 montre une dispersion assez grande des points expérimentaux par rapport à la loi d'Arrhenius. Dans cette figure, chaque point représente une moyenne sur cinq courbes réalisées sur un même échantillon. La valeur de $\tilde{D}_{NiZn}$ est prise pour la concentration moyenne de 4 % de nickel. La droite, placée par la méthode des moindres carrés donne une énergie d'activation Q de 50 kcal/mole et un facteur de fréquence D_0 de l'ordre de $53 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Diffusion binaire zinc-nickel.

Il nous a semblé intéressant de rapprocher les résultats ainsi obtenus en présence du solvant inerte fer-chrome de ceux qu'on obtient dans le système binaire simple nickel-zinc.

La diffusion chimique zinc-nickel a été étudiée par la méthode des couples semi-infinis différentiels. Le diagramme nickel-zinc est assez complexe (fig. 5), et comme la solution solide (Ni) est surtout intéressante dans notre cas, nous avons réalisé nos diffusions entre le nickel pur et la phase β (ou β_1 selon la température).

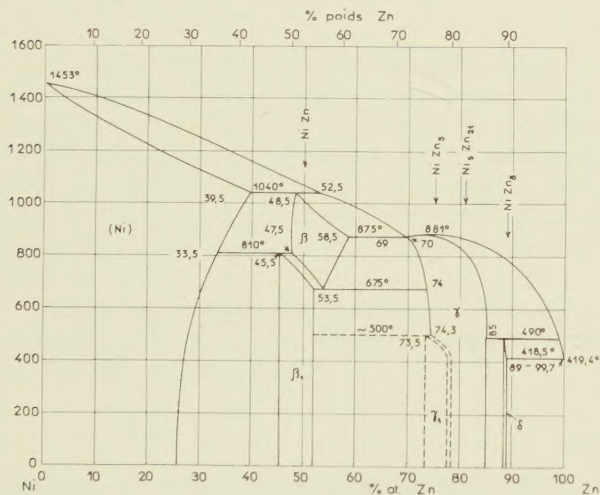


Fig. 5. — Diagramme nickel-zinc.

Les techniques expérimentales ayant été exposées en détail dans une communication antérieure (5), nous nous bornerons à présenter quelques résultats. La figure 6 montre les corrections de fluorescence et d'absorption. Pour calculer le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}_{NiZn}$, nous avons utilisé une méthode Matano programmée sur ordinateur. Ainsi à partir des mesures brutes fournies par la sonde, après les corrections et le lissage de la courbe, le résultat est donné par l'ordinateur sous forme de points représentant $\text{Log } \tilde{D}_{NiZn}$ en fonction de la

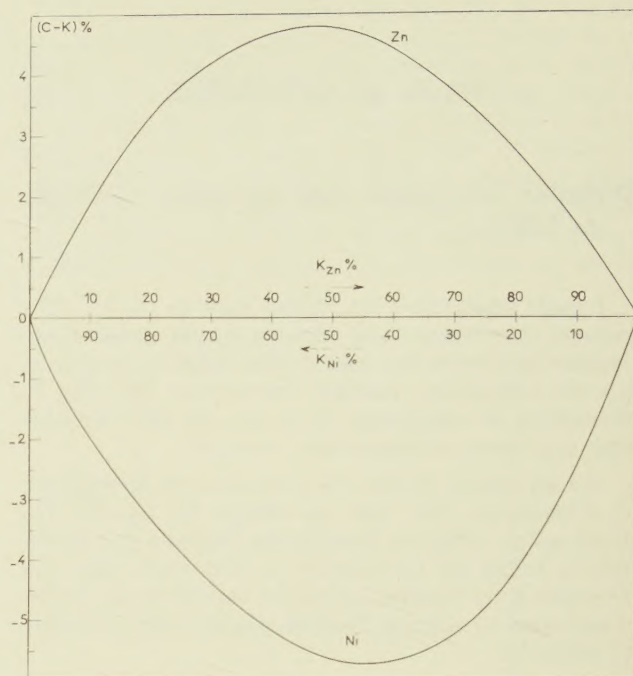


Fig. 6. — Correction d'absorption et fluorescence pour les couples Ni-Zn (20 kV).

concentration. La rapidité de l'opération permet de faire un plus grand nombre de courbes.

La figure 7 donne la variation de $\tilde{D}_{NiZn}$ avec la température. Nos résultats peuvent s'exprimer avec une

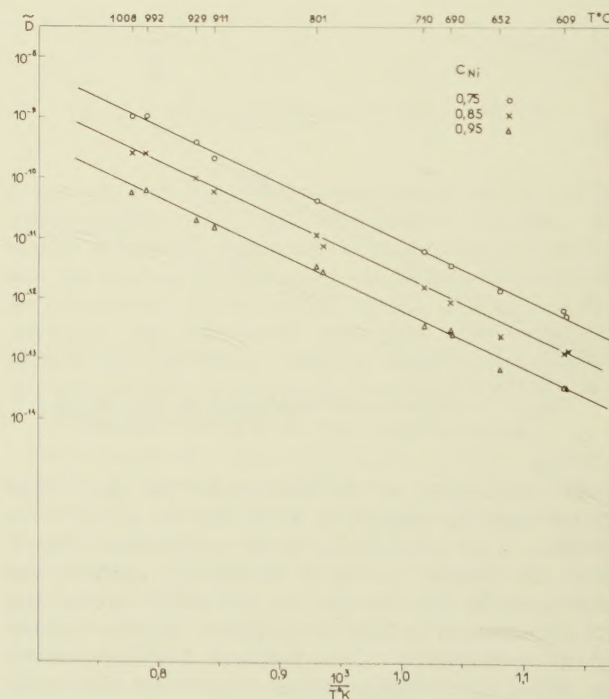


Fig. 7. — $\tilde{D} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$

bonne approximation par la formule suivante :

$$\tilde{D}_{\text{NiZn}} = D_1 e^{-AC_{\text{Ni}}} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$D_1 = 1.05 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$A = 14,24$$

$$Q = 43 \text{ kcal/mole}$$

C_{Ni} désignant la concentration molaire en nickel.

Il serait intéressant de relier ces variations particulières de $\log \tilde{D}_{\text{NiZn}}$ en fonction de la concentration avec les données thermodynamiques sur la solution solide.

On dispose actuellement de données sur les activités du zinc et du nickel en solution solide (6) (fig. 8). Mais il faudrait, pour utiliser les équations de Dehlinger et Darken (7), mesurer les coefficients d'autodiffusion des isotopes dans une série d'alliages. Il est donc impossible actuellement dans notre cas de calculer un coefficient de diffusion chimique théorique.

En dehors du fait que le champ de forces dans lequel se déplacent les atomes est certainement très variable dans l'espace et dans le temps (puisque le gradient chimique varie au cours du temps), on peut se demander si le changement de phase n'est pas pour une part responsable de la variation de $\tilde{D}_{\text{NiZn}}$.

Nous avons donc cherché à savoir si le déplacement du plan de discontinuité pouvait provoquer un effet thermique, qui expliquerait le profil de variation de $\tilde{D}_{\text{NiZn}}$. En effet si l'on suppose que le plan de discontinuité constitue une source de chaleur, la température au sein de l'échantillon décroît linéairement de chaque

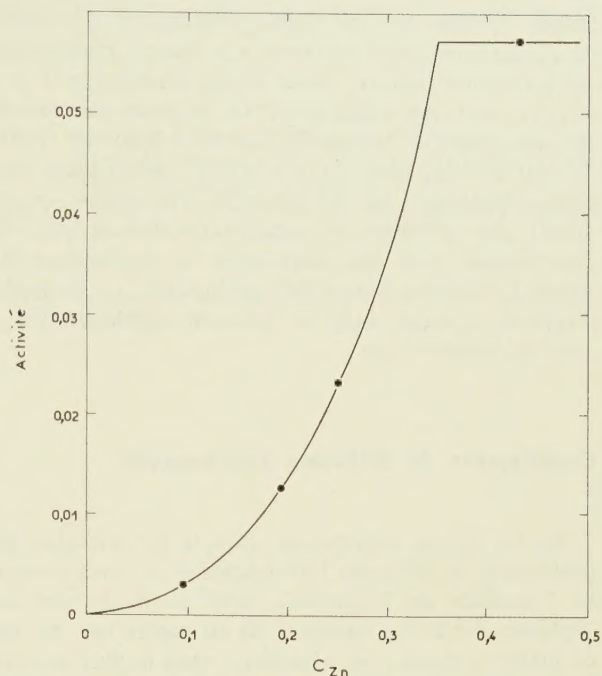


Fig. 8. — Relation entre l'activité et la composition à 1100 °K (d'après T.G. Chart, J.K. Critchley et R. Williams).

côté en régime permanent, et donc $\tilde{D}_{\text{NiZn}}$ décroît selon une loi proche de la loi exponentielle observée.

Pour chercher à vérifier cette hypothèse, nous avons fait des expériences de diffusion à 800 °C dans un microcalorimètre. La figure 9 montre la puissance calo-

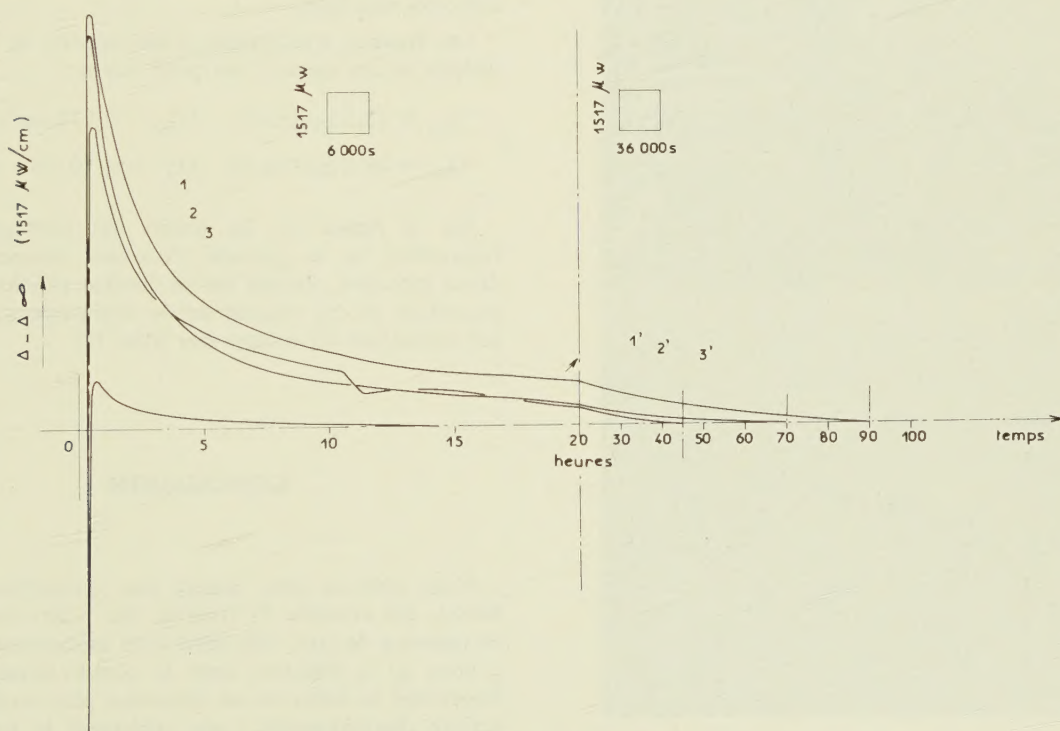


Fig. 9. — Puissance calorifique dégagée pendant la diffusion.

rique dégagée lors de trois introductions successives de l'échantillon actif et l'essai « à blanc » réalisé avec un échantillon inactif. Nous avons constaté qu'il y a effectivement un dégagement de chaleur pendant la diffusion, mais ce dégagement est très faible : de l'ordre de 200 calories pour 24 h à 800 °C. Moyennant certaines hypothèses sur les échanges thermiques, on en déduit que l'élévation de température dans le plan de discontinuité n'est pas supérieure à un dixième de degré. C'est donc tout à fait négligeable. La variation d'activité explique seule la variation rapide de $\tilde{D}_{NiZn}$ avec la concentration.

Coefficients de diffusion intrinsèques.

Sur les mêmes échantillons, dans le but d'évaluer les coefficients de diffusion intrinsèques à la concentration de l'interface de Kirkendall, nous avons mesuré les déplacements de cet interface. Il est repéré par des fils de platine lorsque c'est nécessaire, mais le plus souvent il apparaît à l'attaque par la forme des grains, comme on le voit sur la figure 10. Nous avons utilisé la méthode

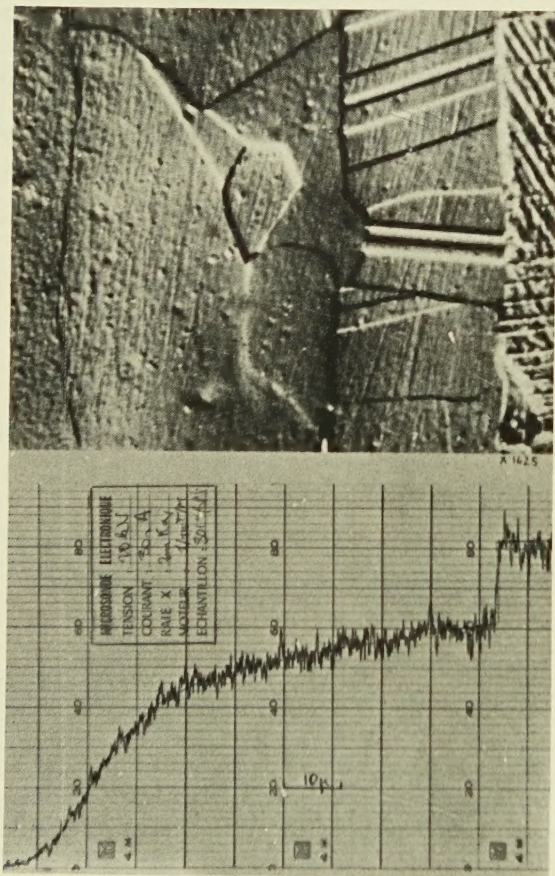


Fig. 10.

des aires de Heumann et la relation de Darken (7). Les résultats sont indiqués sur la figure 11.

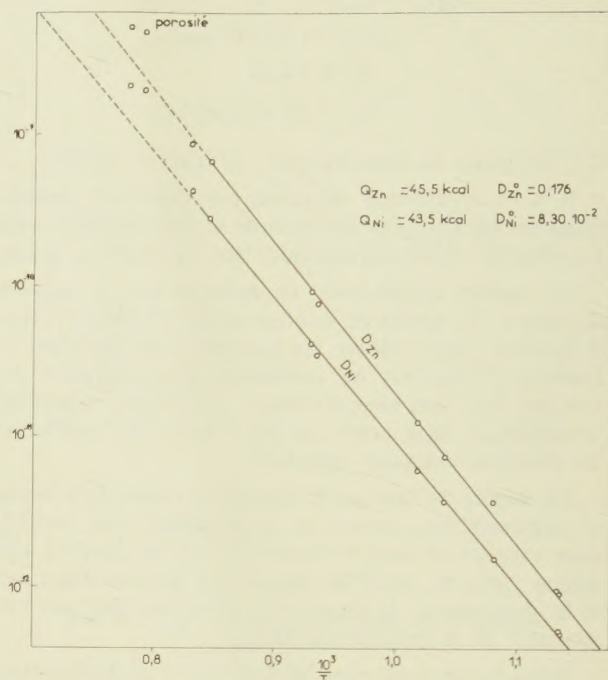


Fig. 11. — Coefficients de diffusion intrinsèques D_{Zn}/D_{Ni} .

Comme on peut le constater, l'alignement des points est satisfaisant, plus favorable que dans le cas de la diffusion chimique.

Les énergies d'activation et les facteurs de fréquence déduits de ces mesures ont pour valeur :

$$Q_{Zn} = 45,5 \text{ kcal/mole} \quad D_{Zn}^0 = 0,176 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_{Ni} = 43,5 \text{ kcal/mole} \quad D_{Ni}^0 = 8,30 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Sur la figure 10, les points qui correspondent à l'apparition de la porosité s'écartent nettement de la droite bien que, comme sur les courbes précédentes, une correction ait été réalisée sur le déplacement des plans par évaluation du volume des pores (8).

CONCLUSION

Nous pouvons donc penser que l'interdiffusion zinc-nickel, qui contrôle la fragilité des aciers inoxydables en présence de zinc, fait appel à un mécanisme analogue à celui de la diffusion dans le couple binaire simple. Cependant la diffusion est beaucoup plus rapide et plus activée thermiquement : non seulement le solvant fer-chrome inerte dans la diffusion ne freine pas la migra-

tion des atomes, mais crée un champ de forces favorable à cette diffusion.

Nous nous proposons maintenant, à partir de ces résultats, de prévoir la valeur des coefficients d'auto-diffusion dans les alliages à partir des équations de Dehlinger et Darken (7).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. ANDREANI, P. AZOU, P. BASTIEN. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, **263** (2 nov. 1966), 1041-1043.
- (2) J. PHILIBERT. — *Met. Corr. Ind.*, **465** (1964), 158-176 ; **466** (1964), 216-240 ; **469** (1964), 325-342.
- (3) P. DUNCUMB, P.K. SHIELD. — *Tube Invest. Res. Lab. Techn. rep.*, n° 181 (1964).
- (4) C. MATANO. — *Jap. J. Phys.*, **8** (1933), 109.
- (5) M. ANDREANI, P. AZOU, P. BASTIEN. — V^e Congrès Inter. sur l'Opt. des Rayons X et la microanalyse, Tübingen, sept. 1968. Edit. Springer (à paraître).
- (6) T.G. CHART, J.K. CRITCHLEY, R. WILLIAMS. — *T. Inst. of Metals*, **96**, n° 7 (juillet 1968), 224.
- (7) L.S. DARKEN. — *Trans. A.I.M.E.*, **175** (1948), 184.
- (8) T. HEUMANN. — La diff. dans les métaux. Bibl. techn. Philips (1957), 59.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

